

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОМАСЛЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

В.А. Якимова, М.Ю. Филиппова

Научный руководитель – к.х.н., доцент, Л.И. Бондалетова

Научно исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В мире существует проблема дефицита углеводородного сырья, которое используется не только в качестве энергоносителя, но и является исходным реагентом для получения многочисленных веществ и материалов. Однако, многие химические предприятия не находят экономически эффективного применения отходам и утилизируют побочные и промежуточные продукты различными способами. Очевидно, что разработка новых веществ и материалов, основанная на использовании побочных продуктов, является значимой задачей, решение которой должно частично решить проблему углеводородного сырья.

Основным способом переработки побочных продуктов нефтехимии – жидких продуктов пиролиза является полимеризация непредельных соединений с получением нефтеполимерных смол (НПС) – низкомолекулярных полимерных продуктов, находящихся широкое применение [1]. НПС представляют собой продукты от вязких жидкостей до твердых веществ с молекулярной массой 500-3000 [2]. Экономически эффективным является как производство НПС, так и использование их в различных отраслях промышленности. Помимо множества достоинств нефтеполимерные смолы обладают рядом недостатков, например повышенная окисляемость кислородом воздуха, отсутствие полярных групп, все это ограничивает их использование. Поэтому для улучшения физико-механических характеристик нефтеполимерных смол необходимо осуществлять их модификацию. Наиболее доступным методом является окисление пероксидом водорода [3].

Одним из направлений использования модифицированных нефтеполимерных смол является разработка составов для получения стабильных эмульсий, широко применяемых в технологии получения топлив, увеличения нефтеотдачи пластов, в качестве смазочно-охлаждающей жидкости и т.д. Для стабилизации водомасляных эмульсий (ВМЭ) используют различные компоненты, например нефтеполимерные смолы, которые находят все более широкое применение в качестве эмульгаторов ВМЭ ввиду их совместимости с дисперсионной средой.

Объектами исследования в данной работе являются НПС на основе фракций жидких продуктов пиролиза – циклопентадиеновой фракции (НПС<sub>ЦФ</sub>) и широкой фракции углеводородов C<sub>5-9</sub> (НПС<sub>C5-9</sub>). Целью работы является исследование характеристик ВМЭ, включающих модифицированные нефтеполимерные смолы.

Модификацию смол проводили пероксидом водорода в условиях межфазного катализа. В качестве катализатора окисления использовали (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> в количестве 0,2 % от общей реакционной массы и межфазный агент – тетрабутиламмоний йодистый (1 % от массы НПС). Концентрацию пероксида водорода варьировали в интервале от 1 до 9 % от массы смолы. Добавление пероксида водорода проводили путем дозирования при температуре 40 °С через каждые 10 минут в течение часа, затем реакционную массу выдерживали при температуре 70-75 °С в течение 1 часа.

Физико-химические характеристики смол, полученных при содержании окислителя 1, 3, 5, 7, 9 % (соответственно ОНПС<sub>1</sub>, ОНПС<sub>3</sub>, ОНПС<sub>5</sub>, ОНПС<sub>7</sub>, ОНПС<sub>9</sub>) представлены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства исходных и окисленных смол на основе циклопентадиеновой и фракции C<sub>5-9</sub>

		НПС <sub>исх</sub>	ОНПС <sub>1</sub>	ОНПС <sub>3</sub>	ОНПС <sub>5</sub>	ОНПС <sub>7</sub>	ОНПС <sub>9</sub>
Кислотное число, мг КОН/1 г	НПС <sub>C5-9</sub>	7	8,1	7,9	10,8	19,1	19,3
	НПС <sub>ЦФ</sub>	3,1	15,0	23,8	40,5	53,5	69,4
Бромное число, г Br <sub>2</sub> /100 г	НПС <sub>C5-9</sub>	47,1	33,5	30,8	30,9	28,9	18
	НПС <sub>ЦФ</sub>	55,2	49,5	42,9	35,1	28,5	20,4

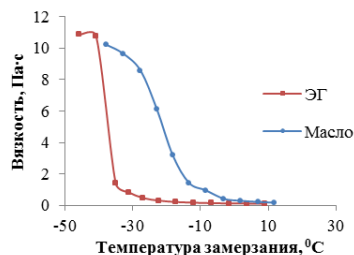
Уменьшение бромного числа указывает на снижение непредельности смол и говорит о протекании реакции по двойным связям. Максимальное снижение бромного числа отмечается при окислении 9 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (табл. 1). Увеличение кислотного числа указывает на образование карбоксильных групп, что подтверждается данными ИК-спектров.

Опираясь на исследования [4], были найдены оптимальные соотношения компонентов в ВМЭ, при которых эмульсии не подвергались расслоению в течение определенного времени. Найдено, что для смол на основе фракций ЦФ и C<sub>5-9</sub> количество компонентов составляет 70 % воды; 0,5-1 % НПС; до 100 % минерального масла И-20А.

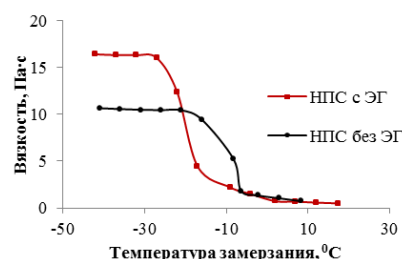
Исследование низкотемпературных показателей нефтепродуктов, т.е. определение вязкости ВМЭ в зависимости от температуры замерзания, выполняли с помощью прибора измеритель низкотемпературных показателей нефтепродуктов «ИНПН SX-850». Для понижения температуры замерзания в ВМЭ было предложено ввести добавку – этиленгликоль (ЭГ), который обладает хорошими эксплуатационными характеристиками и является экономически выгодным в промышленности ввиду своей дешевизны и доступности.

Зависимости изменения вязкости от температуры замерзания для чистых компонентов (этиленгликоля и масла И-20А) и ВМЭ, включающих смолы на основе фракции C<sub>5-9</sub>, представлены на рисунке 1, 2, из которых

видно, что ЭГ начинает замерзать при температуре минус 35 °С, а масло И20-А – при температуре минус 13 °С. Вязкость эмульсии, не содержащей этиленгликоль, начинает возрастать уже при температуре 1,6 °С и при минус 20 °С вязкость не изменяется, следовательно, эмульсия замерзла. Для эмульсии, имеющей в составе этиленгликоль, вязкость начинает возрастать при температуре минус 2,2 °С и при минус 27 °С эмульсия замерзает. Данное исследование доказывает необходимость применения этиленгликоля, в качестве незамерзающего компонента, и говорит о том, что этиленгликоль позволяет снижать температуру замерзания ВМЭ.

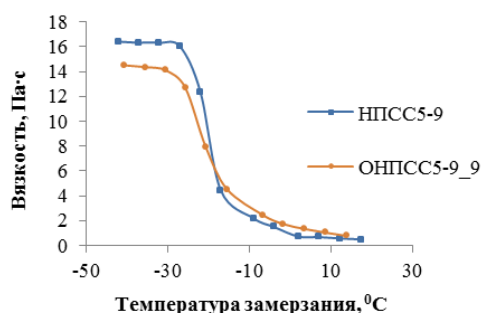


**Рис. 1** Зависимость изменения вязкости этиленгликоля и масла от температуры замерзания

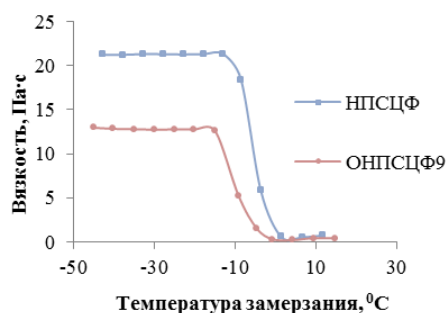


**Рис. 2** Зависимость изменения вязкости от температуры замерзания ВМЭ на основе фракции C<sub>5-9</sub>

Исследуемые ВМЭ включали компоненты: 70 % воды; 0,5-1,0 % НПС<sub>C5-9</sub> (НПС<sub>ЦФ</sub>); 1,5 % ЭГ; до 100 % масла И20-А. Сравнение температуры замерзания смол, полученных с использованием различных фракций, представлены на рисунке 3, 4.



**Рис. 3** Изменение вязкости от температуры замерзания ВМЭ в зависимости от степени окисления смол фракции C<sub>5-9</sub>



**Рис. 4** Изменение вязкости от температуры замерзания ВМЭ в зависимости от степени окисления НПС<sub>ЦФ</sub>

Модифицированные НПС имеют более низкие температуры замерзания (от минус 20 до минус 30 °С), по сравнению с исходными смолами (от минус 13 до минус 25 °С)

Таким образом, данное исследование наглядно показывает, что ВМЭ, содержащие смолы на основе фракции C<sub>5-9</sub> обладают более низкой температурой замерзания, по сравнению с ВМЭ на основе цикlopентaдиеновой фракции.

#### Литература

1. Думский Ю. В., Но Б. И., Бутов Г. М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М. : Химия, 1999.
2. Лесняк В. П. и др. Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол на основе мономерсодержащих пиролизных фракций. – 2008.
3. Славгородская О.И., Бондалетов В.Г., Огородников В.Д. Исследование процесса окисления ароматической нефтеполимерной смолы пероксидом водорода // I Международная Российско-Казахстанская конференция: материалы / Томск, 2011. С. 375 – 377.
4. Фисенко Д.В., Мананкова А.А. Применение нефтеполимерных смол в качестве эмульгатора в водомасляной эмульсии, 27 Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулева – 2016 , 572 с.